

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-74612

⑨ Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	④ 公開 昭和63年(1988)4月5日
B 29 C 41/12		2121-4F	
47/00		6660-4F	
55/12		7446-4F	
C 08 J 5/18		7258-4F	
// B 29 K 81:00			
B 29 L 7:00			4F 審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑬ 発明の名称 フィルムの製法

⑭ 特 願 昭61-219297

⑮ 出 願 昭61(1986)9月19日

⑯ 発 明 者 藤 原 隆 宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内
⑰ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

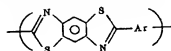
明 細 書











1 発明の名称

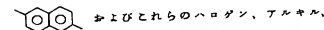
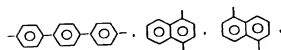
フィルムの製法

2 特許請求の範囲

実質的に次の繰り返し単位を有するポリマー



(ここでArは、, , , , , , , , , )



シアノ、ニトロ、アルコキシ置換体からなる群から選ばれ、2種以上のArを含むコポリマーでもよい)の光学的異方性ドーパまたは流動変形性ドーパをマンドレル上に押出し、2軸流動変形させたのち、炭化させることを特徴とする複素環芳香族ポリマーからなるフィルムの製法

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、複素環芳香族ポリマーからなるフィルムの製法に係り、さらに詳しくは、耐引裂性の改良された高温下における機械的性能に優れた等方性のフィルムの製法に関するものである。

(従来の技術)

エレクトロニクスをはじめとする技術の発展により、優れた耐熱性と機械的性質を兼ね備えたフレキシブルなフィルムが強く求められている。耐熱性をもつた有機ポリマーとして、アラミド、芳香族ポリイミド、芳香族ポリエーテルケトンなどが知られ、これらのフィルムの製作または試作が行われている。しかし、耐熱性の点でなお不十分であったり(アラミド、芳香族ポリエーテルケトン)、吸湿率が比較的大きく、電気絶縁性や吸湿寸法安定性の点で不満足であったり(アラミド)、成形の工程が複雑であったり(芳香族ポリイミド)するなど、各々に欠点を有している。

このような欠点の解消されたフィルムとして、

ポリパラフェニレンベンゾビスチアゾール（以下、PPBTと略称する）系の複素環芳香族ポリマーからなるフィルムが提案されている。しかし、従来のPPBTフィルムは耐熱性にすぐれ、高強度高弾性率ではあるものの、引裂きに弱いという欠点があった。

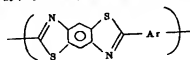
（発明が解決しようとする問題点）

本発明の目的は、これら従来技術の欠点に鑑み、優れた耐引裂性を有するPPBTフィルムを得ることにある。

（問題点を解決するための手段）

本発明は、上記問題点を解消するために、次の構成からなる。

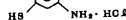
実質的に次の繰返し単位を有するポリマー



（ここでArは、, , ）

およびこれらのハロゲン、アルキル、シアノ、ニトロ、アルコキシ核置換体からなる群から選ばれた。

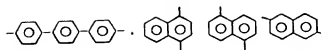
このようなポリマーはそれ自体公知であり、公知の方法で重合される。例えば、ポリリン酸中に2,5-ジアミノ-1,4-ベンゼンジチオール2塩酸塩 $0.5H \cdot H_2N$ SH を溶解し、不活性



雰囲気中で加熱して脱 H_2O し、次いでほぼ当量の芳香族ジカルボン酸を添加して加熱撹拌することにより得られる。この場合、芳香族ジカルボン酸を2種類以上用いてコポリマーとしてもよい。

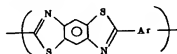
本発明に用いるポリマーは好ましくは、メタンスルホン酸中30℃の温度で測った粘度が5以上、特に8以上であることが好ましい。

フィルムの製造に当たつて、まず、光学異方性ドープまたは流動複屈折性ドープをつくる必要がある。光学異方性あるいは流動複屈折性をもたないドープを成形した場合、フィルムの機械的性



質およびこれらのハロゲン、アルキル、シアノ、ニトロ、アルコキシ核置換体からなる群から選ばれた、2種以上のArを含むコポリマーでもよい）の光学異方性ドープまたは流動複屈折性ドープをマンデル上に押し出し、2軸流動変形させたのち、凝固させることを特徴とする複素環芳香族ポリマーからなるフィルムの製法である。

本発明に用いるポリマーは、実質的に次の繰返し単位を有している。



ここでArは、, , 、、、、、、、、、、、、、

質が不十分なレベルにしか達しないことが多い。

PPBTのドープに光学異方性または流動複屈折性を賦与するには、ポリマー濃度、PPBTの重合度、温度、溶媒の種類等を適宜選択する。中でもポリマー濃度の寄与が非常に大きく、非常に剛直なポリマーであるPPBTの場合、約1重量%以上で流動複屈折性を示す（すなわち、静止下で光学等方性であるが、剪断変形下で光学異方性を示す）、約6〜9重量%以上で光学異方性を示す（静止下でも光学異方性を示すという意味）。従つて、本発明の製造法において用いるドープ中のポリマー濃度は、約1重量%以上が好ましく、さらに好ましくは6重量%以上である。この際の溶媒としては、ポリリン酸、メタンスルホン酸、クロル硫酸、98重量%以上の硫酸、フルオロ硫酸などを挙げることができる。これらは2種以上混合して用いてもよい。硫酸は100%以上の濃度のもの、すなわち発煙硫酸であってもよい。またフッ化水素酸、ハロゲン化アルキルスルホン酸、ハロゲン化芳香族スルホン酸、トリハロゲン化酢酸、五酸化リンな

どを、少量、前記の溶媒に混合して用いてもよい。これらのうち、特にポリリン酸の場合、重合反応によつて生じた酸をそのまま、または濃縮もしくは希釈し、いわゆる直ドープとして利用することも可能である。

ドープが光学異方性をもっているかどうかは、「T」試験、「DDA」試験、偏光要素間の観察、攪拌風光などからえらばれ少なくとも1つの方法（例えば特公昭50-8474号公報の第17欄第11行～第22行末行）で判定することができ、流動複屈折性をもっているか否かは、剪断変形を加えたときに光学異方性を有するか否かで判定することができる。なお、簡便には、ドープを攪拌したとき、金属光沢が観察されれば、光学異方性または流動複屈折性の十分条件を満たす（ただし必要条作ではない）。

本発明のドープには普通の添加剤、例えば、増量剤、除光剤、紫外線安定化剤、熱安定化剤、抗酸化剤、顔料、溶解助剤などを混入してもよい。

前述したように、本発明に用いるドープは光学

異方性または流動複屈折性を有しているが、フィルム成形時には、必要に応じて通常行われている脱気、滅菌、計量などの操作をうけたのち、硬固前に一旦、ドープをマンドレル上に押し出し、2軸流動変形させたのち、硬固させる必要がある。本発明において、マンドレル上でドープを2軸流動変形させることは極めて重要であり、このような特別な方法によつてはじめて、フィルム耐引張性を向上させることができる。

本発明に用いるマンドレルとは、基本的には、円錐状のものであるが、例えば、つりがね状であっても、或いは、富士山状であってもよい。本発明において、このようなマンドレル上にドープを押し出すことによつてドープが自重でマンドレル表面を流れ落ちるとき、マンドレルの形状にもとづいて落下方向及びそれと垂直な方向に流動がみられ、これによつてドープ内の分子配向が誘起されて、等方的でかつ引張強力なすぐれたフィルムを結果するものと推定される。マンドレル上での2軸流動変形を促進するために、マンドレル表面

にドープ溶媒と全く又は殆んど混合しない油を流して、その上にドープを押し出したり、ドープを加熱したり、ドープが凝固等をおこすのを防止するために不活性ガス雰囲気にするなどの工夫は適宜用いられてよい。

2軸流動変形されたドープは、次に凝固をうける。本発明に用いるドープの凝固液として使用できるものは、水、約50重量%以下の酸溶媒（すなわち、ドープ調整に用いたポリリン酸、メタンスルホン酸など）の水溶液、メタノール、エタノールエチレングリコール、約30重量%以下のカセイソーダ水溶液などである。凝固浴の温度は特に制限されるものではなく、通常約5～80℃の範囲で行われる。

連続的製造時における本発明のフィルムの製造速度は特に限定されるものではないが、普通1～150m/分の間で選ばれる。

凝固されたフィルムはそのままで乾燥が含まれているため、機械的性質の優れたフィルムを製造するには限分の除去を完全に行う必要がある。洗

浄液としては水が通常用いられるが、必要に応じて温水で行つたり、アルカリ水溶液で中和洗浄した後、水などで洗浄するものもよい。また、洗浄方法は、洗浄液中でフィルムを走行させても、洗浄液を噴霧してもよい。

溶媒が除去されたフィルムは乾燥をうける必要がある。ここで、乾燥とはフィルムに付着している洗浄液などを取り除く操作をいい、洗浄液などが取り除かれるならばいかなる方法でもよく、常温での風乾、加熱された非活性気体、例えば空気、酸素、アルゴンなどでの雰囲気下の乾燥、加熱ロール上での乾燥などいずれでもよい。乾燥温度は特に限定されるものではないが、乾燥能力やポリマーの分解性を考慮すれば、常温以上約700℃以下が好ましく用いられるが、熱収縮の少ないフィルムをつくるという特別の場合は約100℃以上約700℃以下が好ましく用いられる。また、乾燥のとき、幅方向または巻き取り方向かどちらか一方だけに過度の緊張をかけると、フィルムに方向性ができて好ましくなく、通常は無緊張下または母

方的緊張下に行われる。

このように、本発明の方法によつて成形したフィルム、成形したまま、つまり凝固させて単に水洗、乾燥（無緊張またはわずかの緊張下に行う）するだけで、延伸熱処理なくとも、優れた機械的性質を有している。しかし、目的によつては2軸に延伸を行い、さらに優れた機械的性質を付与することも可能である。また、定長下に熱処理することもできる。

本発明の方法によりフィルムを製造する上で、上記の全工程を通して連続してフィルムを走行させつつ、製造することが好ましい実施態様の1つである。また任意の工程で油剤、識別用の染料などをフィルムに付与してもよい。

本発明の方法によつて得られるフィルムは耐引張性に優れており、例えば断裂抵抗は、長尺方向にも幅方向にもフィルム厚み1mm当たり約0.5kgf以上であり、従来のPPBTフィルムよりも著しく改善されている。また、本発明の方法によるフィルムは等方性であり、従つて任意に選んだ互いに直

交する2方向の初期モジュラスの比が0.5~2.0の範囲内にある。より好ましくは0.75~1.5の範囲内である。

本発明の方法によるフィルムは、好ましくは5kg/mm²以上の強度、100kg/mm²以上の初期モジュラスを有する。また、耐熱性に優れ、例えば熱重分析で測定した分解温度は400℃（空气中）にも達する。加えるに燃焼性を有し、良好な耐化学薬品性を有している。

（実施例）

以下に本発明の実施例を示すが、これらは本発明を限定するものではない。なお、実施例の部または%は、特に規定しない場合は重量部または重量%を示す。また延伸度およびヤング率は、定延伸長型延伸度測定器により、フィルム試料を100mm×20mmの長方形に切りとり、最初のつかみ長さ50mm、引張り速度25mm/分で荷重-伸長曲線を描き、これより算出したものである。断裂抵抗は、JIS Q2318にもとづいて測定した。

実施例1

ウォルフエー（Macromolecules、第14巻、第915頁（1981年））の方法、すなわち、2,5-ジアミノ-1,4-ベンゼンチオールジクロライド38.7部を塩素ボツクス中で撪取し、十分に脱気したポリリン酸209部の入った撪拌器装着の筒形セパラブルフラスコ中に添加し、塩素雰囲気下に室温で約24時間撪拌したのち、65℃に昇温し約30時間撪拌をつづけて塩化水素を完全に除去した。次いで、26.2部のテフタル酸を添加し、さらに脱気したポリリン酸287部を追加して、110℃で約5時間撪拌し、次に165℃に昇温して165℃で12時間撪拌し、180℃に昇温して180℃で12時間撪拌し、最終的に190℃に昇温して190℃で5時間撪拌して重合反応を終了させた。得られたPPBTポリマーを一部単離して、25℃のメタンスルホン酸中で測定した極限粘度は8.2であつた。重合終了時、ポリリン酸中に8重量%のポリマーが含まれており、室温〜約200℃の範囲で光学異方性を示した。

このドーブを脱気後、計量ギアポンプで送液して、110℃でダイから円錐状のマンドレル上に押出した。マンドレルは、直径18mm、高さ20cmの円錐状でステンレスから出来ており、マンドレルにはダイ中央部からシリコンオイルを流すとともに、マンドレルを120℃に加熱して、ドーブの2軸流動がはかりやすいようにした。

マンドレルの下にメタノール凝固浴を置いて、メタノール浴面とマンドレルとの間に約5mmのすき間を設けた。

マンドレル表面からメタノール凝固浴に入つて凝固されたフィルムは次いで水洗され、更に四塩化炭素でシリコンオイルを洗い落とし、カセイソーダ水溶液で残存リン酸を中和し、更に水洗し、200℃で定長乾燥した。

その結果、約45μmの半透明のフィルムが得られ、撪取方向の強度、初期モジュラス、断裂抵抗は各々17kg/mm²、480kg/mm²、31kgfであり、撪取方向と直角方向のそれらは各々15kg/mm²、450kg/mm²、34kgfであつた。

比較例 1

実施例 1 のドーブを用い、マンドレルを使わない公知の方法で等方性フィルムを得た。即ち、実施例 1 のドーブを用い、約 180℃にてフィルム成形を行つた。この場合、焼面仕上げを施したステンレス板を 180℃に加熱し、この上に予め約 150℃に加熱しておいたドーブを真空雰囲気下に接触し、約 10 分間静置加熱し、次いで、凝固液として 50℃の 10%リン酸水溶液を用いて凝固させた。水洗、乾燥して得たフィルムは 48 μm の厚みをもつていた。

得られたフィルムの強度、初期モジュラス、端裂抵抗は順に次の通りであつた。

撓取方向； 12.1 Kg/cm^2 ， 490 Kg/cm^2 ， 12 Kg/f

撓取の直角方向； 9.9 Kg/cm^2 ， 290 Kg/cm^2 ， 8 Kg/f

(発明の効果)

本発明の方法によつて得られるフィルムは耐引裂性にすぐれており、例えば端裂抵抗は、長尺方向にも幅方向にもフィルム厚み 1 μm 当り約 0.5 Kg/f 以上であり、従来の PPBT フィルムよりも著し

く改善されている。また、本発明の方法によるフィルムは等方性であり、耐熱性に優れ、加えるに難燃性を有し、良好な耐化学薬品性を有している。

本発明のフィルムは、上記した特性を生かして電気絶縁材、電線被覆材、電子回路盤、磁気記録材料支持体、保護膜、包装材などとして有用である。

特許出願人 旭化成工業株式会社